

L12 ANSWER 46 OF 53 CAPLUS COPYRIGHT 2002 ACS

AN 1969:115886 CAPLUS

DN 70:115886

TI Slow-hardening polyurethane compositions containing a prepolymer of methylenebis(4-cyclohexyl isocyanate) and a bifunctional reactant

IN Carr, Donald R.; Berger, S. Edmund

PA Allied Chemical Corp.

SO Fr., 3 pp.

CODEN: FRXXAK

DT Patent

LA French

IC C08G

CC 36 (Plastics Manufacture and Processing)

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	FR 1528472		19680607		
PRAI	US		19660623		

AB Polyurethane compns. with prolonged pot life were prepd. from a polyurethane prepolymer (I) and a curing agent. Thus, 200 parts of ethylene-propylene adipate polyester (II) was heated at 45-50.degree. for 3 hrs. with 83 parts methylenebis(4-cyclohexyl isocyanate) (III), the mixt cooled to ambient temp. during 16 hrs., 70 parts of the resulting I were heated with 12.1 parts 4,4'-methylenebis(2-chloroaniline) at 130.degree. to give a product with pot life 20 min. II was prepd. by the condensation of adipic acid with 4:1 ethylene glycol-propylene glycol. Using tolylene diisocyanate instead of III in the prepn. of I gave a compn. with a pot life 47 sec.

ST polyurethanes long pot life; methylenebiscyclohexyl isocyanate prepolymers; isocyanate methylenebiscyclohexyl prepolymers

IT Urethane polymers, reactions

RL: USES (Uses)

(crosslinking agents for, methylenebis[chloroaniline] as)

IT Crosslinking catalysts

(methylenebis[chloroaniline], for urethane polymers)

IT 101-14-4

RL: USES (Uses)

(as crosslinking agent, for urethane polymers)

IT 27084-91-9

RL: USES (Uses)

(crosslinking agents for, methylenebis[chloroaniline] as)

=>

*requested translation*  
*2-21-03*

*Applicant's Copies*

## BREVET D'INVENTION

P.V. n° 111.566

Classification internationale



N° 1.528.472

08 g 22/00

**Composition polymérisable contenant un prépolymère de polyuréthane et un agent de polymérisation.**

Société dite : ALLIED CHEMICAL CORPORATION résidant aux États-Unis d'Amérique.

**Demandé le 22 juin 1967, à 16<sup>h</sup> 23<sup>m</sup>, à Paris.**

Délivré par arrêté du 29 avril 1968.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 23 du 7 juin 1968.)

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 23 juin 1966, sous le n° 559.750, aux noms de MM. Donald Roland CARR et S. Edmund BERGER.)

La présente invention a pour objet des compositions de polyuréthanes ayant une « durée de pot » c'est-à-dire de conservation améliorée. Plus particulièrement l'invention a pour objet des compositions à base d'un prépolymère de polyuréthane, ainsi que leur procédé de fabrication contenant un agent d'allongement des chaînes, ces compositions pouvant être versées et « manipulées » c'est-à-dire utilisées d'une façon appropriée.

Les élastomères de polyuréthane peuvent être coulés ou moulés en des formes complexes pour produire par exemple des objets solides, des montages anti-vibrant, des hélices aspirantes et propulsantes, des manchons, des paliers, des amortisseurs de chocs, des engrenages, des courroies, des équipements de protection, des casques de protection et des masques à gaz. Le procédé général de préparation des élastomères de polyuréthane comporte la formation d'un prépolymère, obtenu par la co-réaction d'un polyol, par exemple un polyester portant des groupes hydroxy terminaux ou un glycol polyéther, avec un excès de polyisocyanate par rapport à la quantité stoechiométrique. Le polymère riche en isocyanate ainsi formé contenant des groupes isocyanates terminaux et de l'isocyanate à l'état libre est durci par réaction avec un agent polyfonctionnel de réticulation ou agent « d'allongement des chaînes », cet agent contenant de l'hydrogène actif, tel que l'eau, une diamine aromatique ou aliphatique ou un diol aliphatique; un tel agent sera appelé par la suite « agent de durcissement ». Des ingrédients non réactifs tels que des charges, des colorants, des anti-oxydants peuvent être ajoutés au cours de ce stade au mélange, si on le désire.

Le stade de durcissement est effectué en mélangeant, de préférence de façon très complète, le prépolymère avec l'agent d'allongement des chaînes, habituellement à une température éle-

vée. Le mélange est ensuite versé dans des moules et durci par application de la chaleur et/ou de la pression, ou bien il est mastiqué sur des cylindres chauffants pour former des feuilles.

Dans la plupart des cas, le mélange de prépolymère et d'agent de durcissement demeure à l'état liquide, ce qui permet de le couler en un temps relativement court. On dit que la « durée de pot » de telles compositions est courte. Il est donc nécessaire de préparer de tels mélanges en de petites quantités. Cette façon d'opérer présente des inconvénients, elle est coûteuse et on ne peut l'effectuer à l'échelle industrielle. De plus, la courte durée de pot de ces compositions polymérisables rend souvent difficile et incomplet le remplissage des moules, surtout lorsqu'ils ont une forme compliquée, et on constate souvent des inclusions de gaz. Lorsque les compositions polymérisables sont maintenues au-dessus de 25° pendant un laps de temps important, comme c'est souvent le cas puisque les températures au-dessus de 25° sont généralement nécessaires pour effectuer la préparation satisfaisante à la fois du prépolymère et de l'élastomère polymérisé, il arrive souvent qu'ils ne restent pas suffisamment fluides pour être versés dans des moules, ce qui augmente encore la difficulté d'obtenir la production économique d'articles moulés.

La présente invention concerne des compositions de polyuréthanes durcissables ayant une durée de pot étendue et restant suffisamment fluides pour être versées dans des moules même lorsqu'on les maintient au-dessus de 25°C pendant une période prolongée. Les compositions selon l'invention comportent un mélange intime d'un prépolymère portant des terminaisons d'isocyanate dérivé du méthylène bis(4-cyclohexylisocyanate) et d'un agent de durcissement contenant au moins deux groupes pouvant réagir avec les groupes isocyanates, par exemple une arylène-

diamine, un glycol aliphatique ou un amino-alcool. On peut les maintenir à des températures supérieures à 25°C sans qu'ils perdent leur fluidité pendant des périodes nettement plus longues que les compositions durcissables préparées à partir des prépolymères de polyuréthane formés avec des polyisocyanates habituels tels que les toluène-diisocyanates.

Les compositions de polyuréthane durcissables de l'invention peuvent être préparées d'une façon connue. Selon un procédé de préparation préféré, on fait réagir un polyester-polyol formé à partir d'éthylène glycol, de propylène glycol, et d'acide adipique sur du méthylène-bis(4-cyclohexylisocyanate). Le prépolymère riche en isocyanate ainsi obtenu est mélangé avec une quantité d'un agent de durcissement tel que la 4,4'-méthylène-bis(2-chloroaniline), quantité qui est suffisante pour réagir avec 90 % des groupes isocyanates libres. On agite vigoureusement le mélange et on le verse dans un moule préchauffé. On peut déterminer la durée de pot du mélange en formant une dépression dans le mélange chaud à l'aide d'un outil de bois en forme de languette ou « dépresseur ». Lorsque le creux formé par le dépresseur ne disparaît pas, le mélange ne peut plus être versé et la durée de pot est considérée comme terminée. Le mélange versé dans le moule préchauffé peut être durci d'une manière connue, par exemple on peut le chauffer à 135°C sous une pression de 2,80 kg/cm<sup>2</sup> pendant 10 minutes et le soumettre ensuite à une post-cuisson de 3 heures à 130°C.

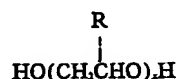
Après avoir été durcis de la manière habituelle, les élastomères présentent tous les qualités physiques habituellement excellentes des élastomères à base de polyuréthane, comme la résistance de rupture à la traction, la dureté, la résistance aux solvants et la résistance à l'abrasion.

Pour préparer ces polymères on utilise un excès d'isocyanate par rapport à la quantité stoechiométrique du polyol. De préférence cet excès doit être tel que l'on obtient dans le prépolymère au moins 3,0 % et dans certains cas particuliers de 5 à 7 % en poids de groupes isocyanate libres.

Le composant du type polyol utilisé pour préparer le prépolymère peut être soit un polyester de polyol (y compris un polyester-amine) ou un polyester de polyol. De préférence, le polyol est un composé linéaire portant des groupes hydroxy terminaux et pouvant produire deux fonctions de polyester-polyol, les polyesters de polyol linéaires étant spécialement préférés. De tels composés sont bien connus dans la technique et peuvent être préparés de façon connue par condensation d'un diacide ou d'un mélange de diacides sur un glycol ou un mélange de glycols. Des exemples typiques de diacides pouvant être utilisés dans la préparation de ces polyesters sont : les acides succinique, glutarique, adipique,

pimélique, subérique, azélaïque, sébacique et téréphtalique. Des glycols appropriés sont l'éthylène-glycol, le propylène-glycol, le butylène-glycol, le tétraméthylène-glycol et l'hexaméthylène-glycol. On préfère utiliser les polyesters polyols dérivés de l'acide adipique et des mélanges d'éthylène- et de propylène-glycols. Il est souhaitable d'utiliser les polyesters polyols ayant un poids moléculaire au moins égal à 1 000, de préférence compris entre environ 1 500 et environ 2 500. Leur indice d'hydroxyle doit être compris entre environ 40 et environ 115 et leur indice d'acide doit être inférieur à 5.

Des polyéthers polyols typiques sont par exemple les éthers bien connus de polyalkylène-glycols ayant la formule supposée :



dans laquelle R est un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle inférieur, et x est un nombre entier, de façon que le poids moléculaire du glycol soit compris approximativement entre 500 et 2 500 et de préférence de 750 à 1 500. Des éthers de polyalkylène-polyols appropriés sont par exemple l'éther de polyéthylène-glycol, l'éther de propylène-glycol et l'éther de polybutadiène-glycol.

De tels polyéthers de glycols peuvent être obtenus par condensation d'un oxyde d'alkylène ou d'un mélange d'oxyde d'alkylène, tel que l'oxyde d'éthylène mélangé à l'oxyde de propylène, avec un polyalcool, tel que l'éthylène glycol, en présence d'un catalyseur approprié, par exemple la triméthylamine ou l'hydroxyde de potassium. Plusieurs de ces polyéthers de glycols sont des produits industriels.

Pendant la formation de l'élastomère de polyuréthane, on fait réagir le prépolymère contenant des groupes isocyanate libres sur un agent d'allongement des chaînes par exemple une arylène-diamine, une alkylène-diamine, un glycol à poids moléculaire inférieur, ou un aminoalkanol. D'autres agents de durcissement sont par exemple l'eau et l'acide maléique. Ces derniers réactifs qui sont parfois désignés sous l'appellation spécifique de « durcisseur » réagissent probablement selon un mécanisme de réticulation. Les arylène-diamines sont en général les agents les plus réactifs, c'est-à-dire qu'elles réagissent plus rapidement tandis que les alkylène-glycols sont probablement les agents les moins réactifs. Les arylène-diamines constituent une classe préférée parmi les agents d'allongement des chaînes. On peut citer comme exemples la 4,4'-méthylène-bis(2-chloroaniline), la 4,4'-méthylène-bis(2-bromoaniline), la 4,4'-méthylène-bis(2-méthoxyaniline), la 4,4'-méthylène-bis(2-éthylaniline), la 4,4'-méthylène-bis(2-n-hexylaniline), la naphthalène-1,5-diamine, la 2,2'-dichlorobenzidine et la dianisidine.

La quantité d'agent de durcissement utilisée est généralement comprise entre 80 % et 100 %, par

exemple 90 % de la quantité théorique exigée, pour obtenir la réaction de tous les groupes isocyanato libres contenus dans le prépolymère. Le choix de l'agent durcisseur particulier ou du mélange d'agents de durcissement dépend en grande partie de l'ensemble des propriétés particulières que doit avoir le produit élastomère durci final. Ces critères font l'objet d'une description approfondie dans la littérature et sont bien connus des spécialistes.

Les exemples non limitatifs suivants sont indiqués à titre d'illustration de l'invention et les pourcentages sont indiqués en poids, sauf mention contraire, et les températures en °C.

*Exemple 1: Essai témoin.* — On prépare un polyester ayant un poids moléculaire moyen d'environ 2100, un indice d'hydroxyle d'environ 57 et un indice d'acide inférieur à 3, par précondensation de l'acide adipique sur un mélange de glycol contenant 80 moles % d'éthylène-glycol et 20 moles % de propylène-glycol. On chauffe jusqu'à 45-50 °C 100 parties de ce polyester, et on ajoute 27,5 parties d'un mélange contenant 80 % de 2,4- et 20 % de 2,6-toluène-diisocyanate. On chauffe le mélange à 80° pendant 3 heures. Le prépolymère ainsi formé contient 6,84 % de groupes NCO n'ayant pas réagi.

On chauffe à 110° 100 parties du prépolymère et on ajoute 19,55 parties de 4,4-méthylène-bis-(2-chloroaniline), représentant 90 % de la quantité théorique nécessaire à la réaction de tous les groupes NCO libres contenus dans le prépolymère. On agite vigoureusement le mélange pendant 15 à 25 secondes et on le verse dans un moule préchauffé à 130°. La durée de pot du mélange déterminée par l'essai à l'aide de la languette de bois est d'environ 47 secondes.

*Exemple 2.* — On chauffe jusqu'à une température de 78° à 80° et on maintient à cette température pendant 3 heures un mélange de 200 parties d'un polyester constitué par un adipate d'éthylène/propylène décrit dans l'exemple 1 ci-dessus, chauffé au préalable à 45-50° et de 83 parties de méthylène-bis-(4-cyclohexylisocyanate). On laisse refroidir le mélange par repos à la température ambiante pendant 16 heures. Le prépolymère formé contient 6,07 % de groupes NCO libres.

On chauffe à 110°, 70 parties de ce prépolymère et on ajoute 12,1 parties de 4,4'-méthylène-bis-(2-chloroaniline) également chauffée à 130°. La durée de pot de ce mélange polymérisable, déterminée par le procédé de l'essai à la languette de bois, est de 20 minutes.

On constate donc qu'il est possible d'obtenir ainsi des compositions de polyuréthane présentant une durée de pot très grande.

# RÉSUMÉ

La présente invention a pour objet :

A. Le produit industriel nouveau que constitue une composition produisant des polyuréthanes durcissables ayant une durée de pot améliorée, comportant un mélange intime d'un prépolymère de polyuréthane riche en isocyanate obtenu par la réaction d'un polyol et du méthylène-bis-(4-cyclohexylisocyanate) et un agent de durcissement contenant des groupes pouvant réagir avec les groupes d'isocyanate libres présents dans le prépolymère, cette composition pouvant en outre présenter les caractéristiques suivantes prises isolément ou en combinaison :

1° Elle comporte une quantité de l'agent de durcissement suffisante pour réagir avec 80 % à 100 % des groupes d'isocyanates libres présents dans le prépolymère ;

2° Elle comporte comme polyol un produit obtenu par réaction de l'éthylène-glycol ou du propylène-glycol ou des deux sur l'acide adipique ;

3° Elle comporte un prépolymère de polyuréthane obtenu par la réaction d'un adipate de poly(éthylène/propylène) ayant un poids moléculaire moyen compris entre 1500 et 2500 et un indice d'hydroxyle compris entre 40 et 115 sur un excès de méthylène-bis-(4-cyclohexylisocyanate), par rapport à la quantité stoechiométrique ;

4° Elle comporte comme agent de polymérisation une arylène-diamine, de préférence la 4,4'-méthylène-bis-(2-chloroaniline).

B. Un procédé de préparation d'une composition produisant des polyuréthanes durcissables selon A, caractérisé par le fait qu'on fait réagir le polyol sur un excès de méthylène-bis-(4-cyclohexylisocyanate), par rapport à la quantité stoechiométrique, pour former un prépolymère de polyuréthane riche en isocyanate, et qu'on mélange intimement par la suite ce prépolymère avec une quantité suffisante de l'agent de durcissement contenant des groupes capables de réagir sur les groupes isocyanato libres du prépolymère, de façon à obtenir la réaction de 80 à 90 % de ces groupes isocyanate, l'agent de durcissement et le prépolymère étant préchauffés séparément avant d'être intimement mélangés.

C. A titre de produits industriels nouveaux les articles moulés ou mis en forme fabriqués à partir des élastomères de polyuréthane préparés en utilisant une composition telle que visée sous A et selon le procédé mentionné sous B.

Société dite : ALLIED CHEMICAL CORPORATION

Par procuration :

Alain CASALONGA

PTO 03-2003

French Patent

Document No: 1528472

**Polymerizable Composition Containing a Polyurethane Prepolymer  
and a Polymerization Agent**

[Composition polymérisable contenant un prépolymère de  
polyurethane et un agent de polymérisation]

Donald R. Carr et al.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Washington, D.C.

March 2003

Translated by: Schreiber Translations, Inc.

Country : France

Document No. : 1528472

Document Type : Patent

Language : French

Inventor : Donald R. Carr et al.

Applicant : Allied Chemical Corporation

IPC : C 08 g 22/00

Application Date : June 22<sup>nd</sup>, 1967

Publication Date : April 29<sup>th</sup>, 1968

Foreign Language Title : Composition polymérisable  
contenant un prépolymère de  
polyurethane et un agent de  
polymérisation

English Title : Polymerizable Composition  
Containing a Polyurethane  
Prepolymer and a Polymerization  
Agent

The present invention relates to polyurethane compositions having an improved "pot life." More specifically, the invention relates to polyurethane prepolymer compositions containing a chain extender which remain pourable and workable for prolonged periods, and to the preparation thereof.

Polyurethane elastomers may be cast or molded in many complex shapes in order to produce, for example, solid objects, antivibration mountings, impellers, propellers, bushings, bearings, chute linings, gears, belts, protective equipment, helmet liners, and gas masks. The general method of preparing polyurethane elastomers involves the preliminary formation of a prepolymer by co-reacting a polyol, such as a polyester having terminal hydroxyl groups or a polyether glycol, with stoichiometric excess of polyisocyanate. The isocyanate-rich polymer thus formed contains terminal isocyanate groups and free isocyanate and is cured by reaction with a polyfunctional cross-linking or "chain extending" agent containing active hydrogen, such as water, an aromatic or aliphatic diamine, or an aliphatic diol; such an agent will hereinafter be referred to as a "curing agent." Non-reactive ingredients such as fillers, dyes, and anti-oxidants may be added at this mixing stage, if desired.

---

<sup>1</sup> Numbers in the margin indicate pagination in the foreign text.

The curing stage is performed by mixing, preferably very thoroughly, the prepolymer with the chain extending agent, usually at a very high temperature. The mixture is then poured into molds and cured by applying heat and/or pressure, or it is masticated on heated rolls and formed into sheets.

In most cases, the prepolymer/curing agent mixture remains in a liquid state, which allows it to be poured only for a very short time. The "pot life" of such compositions is said to be short. It is therefore necessary to prepare such mixtures in small batches. This involves disadvantages in that it is expensive and cannot be performed on a large scale. Moreover, the short pot life of these polymerizable compositions often makes filling of the molds difficult and incomplete, especially when they have a complex shape, and entrapment of gas bubbles often occurs. When the polymerizable compositions are kept above 25 degrees C for a long period of time, as is often the case since temperatures above 25 degrees C are generally necessary for the satisfactory preparation of both prepolymer and polymerized elastomer, they often do not remain fluid enough to be poured into the molds, which makes it all the more difficult to obtain economical production of molded articles.

The present invention is concerned with curable polyurethane compositions having extended pot life and that



remain sufficiently fluid to be poured into molds even when they are kept above 25 degrees C for a long period of time. The compositions according to the invention include an intimate mixture of an isocyanate-terminated prepolymer derived from methylene bis(4-cyclohexylisocyanate) and a curing agent containing at least two groups able to react with the isocyanate groups, for example an arylene diamine, an aliphatic glycol, or an amino alcohol. They can be kept at temperatures above 25 degrees C without losing their fluidity over periods that are considerably longer than for curable compositions prepared from polyurethane prepolymers formed with conventional polyisocyanates such as toluene diisocyanates.

/2

The curable polyurethane compositions of the invention may be prepared in the conventional manner. According to a preferred method, a polyester polyol formed from ethylene glycol, propylene glycol, and adipic acid is reacted with methylene-bis(4-cyclohexylisocyanate). The isocyanate-rich prepolymer thus obtained is mixed with a quantity of a curing agent such as 4,4'-methylene-bis(2-chloroaniline) sufficient to react with 90% of the free isocyanate groups. The mixture is stirred vigorously and poured into a preheated mold. The mixture's pot life can be determined by forming a depression in the hot mixture using a

wooden tongue depressor. When the cavity made by the depressor does not disappear, the mixture can no longer be poured and the pot life is considered ended. The mixture poured into the preheated mold can be cured in any known manner; for example, it can be heated to 135 degrees C under a pressure of 2.80 kg/cm<sup>2</sup> for 10 minutes and then be made to undergo post-curing for 3 hours at 130 degrees C.

After being cured in a conventional manner, the elastomers have all of the normally-excellent physical qualities of polyurethane-based elastomers, such as high tensile strength, hardness, resistance to solvents, and abrasion resistance.

In order to prepare these polymers, we use a stoichiometric excess of isocyanate over polyol. Preferably, this excess must be such that the prepolymer has at least 3.0% and in certain cases from 5 to 7% by weight of free isocyanate groups.

The polyol-type component used to prepare the prepolymer may be either a polyol polyester (including a polyester amine) or a polyol polyester [sic]. The polyol is preferably a linear compound having terminal hydroxy groups and is able to produce two polyester-polyol functions. Linear polyol polyesters are especially preferred. Such compounds are well known in the art and may be prepared in conventional fashion by condensation of one dibasic acid or a mixture of dibasic acids on a glycol or

mixture of glycols. Typical examples of dibasic acids that can be used in preparing these polyesters are: succinic, glutaric, adipic, pimelic, suberic, azelaic, sebacic, and teraphthalic acids. Appropriate glycols include ethylene glycol, propylene glycol, butylene glycol, tetramethylene glycol, and hexamethylene glycol. We prefer to use polyol polyesters derived from adipic acid and ethylene- and propylene-glycol mixtures. It is desirable to use polyol polyesters whose molecular weight is at least equal to 1000, preferably ranging from about 1500 to about 2500. Their hydroxyl number should be between about 40 and about 115 and their acid number should be below 5.

Typical polyol polyesters are, for example, known polyalkylene-glycol ethers having the assumed formula:



wherein R is a hydrogen atom or a lower alkyl group, and x is a whole number, such that the glycol's molecular weight ranges approximately from 500 to 2500, preferably from 750 to 1500. Suitable polyalkylene-polyol ethers are, for example,

polyethylene-glycol ether, polypropylene-glycol ether, and polybutadiene-glycol ether.

Such glycol polyethers may be obtained by condensation of an alkylene oxide or of an alkylene oxide mixture, such as ethylene oxide mixed with propylene oxide, with a polyalcohol, such as ethylene glycol, in the presence of a suitable catalyst, such as trimethylamine or potassium hydroxide. Several of these glycol polyethers are industrial products.

During the formation of the polyurethane elastomer, the prepolymer containing free isocyanate groups is made to react with a chain extending agent, such as an arylene diamine, an alkylene diamine, a low-molecular-weight glycol, or an aminoalkanol. Other curing agents are, for example, water and maleic acid. The latter reagents, which are sometimes designated as "hardeners," probably react through a cross linking mechanism. The arylene diamines are generally the most reactive agents - that is, they react very rapidly - whereas the alkylene glycols are probably the least reactive agents. The arylene diamines constitute a preferred class among chain extending agents. Examples are: 4,4'-methylene-bis-(2-bromoaniline), 4,4'-methylene-bis-(2-methoxyaniline), 4,4'-methylene-bis-(2-ethylaniline), 4,4'-methylene-bis-(2-n-

hexylaniline), naphthalene-1,5-diamine, 2,2'-dichlorobenzidine, and dianisidine.

The quantity of curing agent used generally ranges from 80% to 100%, 90% for example, of the quantity theoretically required in order to obtain the reaction of all of the free isocyanate groups contained in the prepolymer. The choice of the specific curing agent or of the mixture of curing agents largely depends upon the set of specific properties that the final cured elastomer product must have. These criteria have been thoroughly discussed in the literature and are well known to the expert.

/3

The following non-limiting examples are indicated by way of illustration of the invention and the percentages are indicated by weight, except where otherwise indicated, and the temperatures are in degrees Celsius.

Example 1: Control Assay. - A polyester having an average molecular weight of about 2100, an average hydroxyl number of about 57, and an acid number lower than 3 is prepared by precondensing adipic acid on a mixture of glycol containing 80 moles % of ethylene glycol and 20 moles % of propylene glycol. 100 parts of this polyester are heated to 45 - 50 degrees C, and 27.5 parts of a mixture containing 80% of 2,4- and 20% of 2,6-toluene-diisocyanate are added. The mixture is heated to 80

degrees for 3 hours. The resulting prepolymer contains 6.84% of unreacted NCO groups.

100 parts of the prepolymer are heated to 110 degrees and 19.55 parts of 4,4-methylene-bis(2-chloroaniline) are added, representing 90% of the quantity theoretically required for reaction of all of the free NCO groups contained in the prepolymer. The mixture is stirred vigorously for 15 to 25 seconds and poured into a mold preheated to 130 degrees. The mixture's pot life, as determined by the tongue-depressor test, is about 47 seconds.

Example 2. - A mixture of 200 parts of a polyester composed of an ethylene/propylene adipate described in Example 1 above, which has been previously heated to 45-50 degrees, and 83 parts of methylene-bis(4-cyclohexylisocyanate) is heated to a temperature of 78 to 80 degrees and is kept at this temperature for 3 hours. The mixture is allowed to cool by resting to room temperature for 16 hours. The formed prepolymer contains 6.07% of free NCO groups.

70 parts of this prepolymer are heated to 110 degrees, and 12.1 parts of 4,4'-methylene-bis-(2-chloroaniline), also heated to 130 degrees, are added. The pot life of this polymerizable mixture, as determined by the tongue-depressor test, is 20 minutes.

It is therefore obvious that one may thereby obtain polyurethane compositions having a very long pot life.

#### SUMMARY

The object of the present invention is:

A. The new industrial product constituted by a composition yielding curable polyurethanes with an improved pot life, including an intimate mixture of a polyurethane prepolymer that is rich in isocyanate obtained by reacting a polyol and methylene-bis-(4-cyclohexylisocyanate) and a curing agent containing groups that are able to react with the free isocyanate groups present in the prepolymer. This composition may also have the following characteristics, considered alone or in combination:

1. It includes a sufficient quantity of curing agent to react with 80% to 100% of the free isocyanate groups present in the prepolymer;
2. It includes, as a polyol, a product obtained by reacting ethylene glycol or propylene glycol or both with adipic acid;
3. It includes a polyurethane prepolymer obtained by reacting a poly(ethylene/propylene) adipate whose average molecular weight ranges from 1500 to 2500 and whose hydroxyl number ranges from 40 to 115 with a

stoichiometric excess of methylene-bis-(4-cyclohexylisocyanate);

4. It includes as polymerization agent an arylene-diamine, preferably 4,4'-methylene-bis-(2-chloroaniline).

B. A method for preparing a composition yielding curable polyurethanes according to A, wherein the polyol is reacted with a stoichiometric excess of methylene-bis-(4-cyclohexylisocyanate) to form an isocyanate-rich polyurethane prepolymer, and wherein one next thoroughly mixes this prepolymer with a quantity of the curing agent containing groups able to react with the free isocyanate groups of the prepolymer that is sufficient to obtain the reaction of 80 to 90% of these isocyanate groups. The curing agent and the prepolymer are preheated separately before being mixed together.

C. As novel industrial products, the molded or formed items manufactured from polyurethane elastomers prepared by using a composition such as the one addressed in A and using the method discussed in B.